

Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极的制备与性能研究

庄晓东¹, 田林^{1,2}, 林琳^{1*}, 杨妮^{1,2}, 李小英¹, 谢刚^{1,2}

(1.昆明冶金研究院有限公司, 云南昆明 650503;

2. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南昆明 650503)

摘要:采用热分解法制备了 Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对 Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极涂层进行分析; 在硫酸溶液中对 Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极性能进行循环伏安曲线 (CV)、极化曲线 (LSV)、电化学阻抗谱 (EIS) 测试。结果表明, 添加 Sn 可细化涂层晶粒和改变涂层形貌, 与 Ti/IrO₂-RuO₂ 阳极相比, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极析氧电位更低、电催化活性更好。Sn 质量为涂层氧化物总质量 3% 时所得 Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极综合性能最好, 此时, 阳极析氧电位为 0.802 V (vs. MSE), 伏安电荷 $q=286.01 \text{ mC/cm}$, 具有很好的析氧催化活性。

关键词: 钛阳极; Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂; 硫酸溶液; 析氧催化; 电化学

中图分类号: TQ150.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)01-0145-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.026

Preparation and properties of Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode

ZHUANG Xiao-dong¹, TIAN Lin^{1,2}, LIN Lin^{1*}, YANG Ni^{1,2}, LI Xiao-ying¹, XIE Gang^{1,2}

(1. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650503, China; 2. State Key Laboratory of

Common Associated Nonferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China)

Abstract: Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode is prepared via thermal decomposition method. The coating of Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode is analyzed by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The performance of Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode is tested by cyclic voltammetry (CV), polarization curve (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a sulfuric acid solution. The results show that the addition of Sn can refine the coating grains and significantly change the morphology of coating. Compared with Ti/IrO₂-RuO₂ anode, Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode has lower oxygen evolution potential and better electrocatalytic activity. Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ anode with a Sn content of 3% in total coating oxides has the best comprehensive performance, the anode's oxygen evolution potential is 0.802 V (vs. MSE) and voltammetric charge is 286.01 mC·cm⁻¹, showing a good oxygen evolution catalytic activity.

Key words: titanium anode; Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂; sulfuric acid solution; oxygen evolution catalysis; electrochemistry

析氧反应 (OER) 广泛应用于电解水、氯碱工业、有机合成、金属电积等领域^[1-2]。尺寸稳定的阳极 (DSA) 主要由钛基体和涂层两部分组成, 具有过电位低、耐腐蚀的优点, 是目前析氧反应 (OER) 电极研究的热点。由于在 OER 过程中, Ti 基体易被氧化而导致电极失效, 因此, 制备一种高效、长寿命的电催化涂层是 DSA 阳极的关键^[3]。氧化铱 (IrO₂)、氧化钌 (RuO₂) 是 OER 电催化涂层的主要物质, 具有很好的析氧催化作用^[4-5]。为提高 Ti/IrO₂-RuO₂ 阳极在酸性溶液中的催化性能, 阳极涂层通常含有在高电流密度下具有耐酸蚀性能且能与 Ir、Ru、Ti 形成固溶体, 化合价态 ≤ 4 的过渡金属 (Mn、Sn、Sb、

Co)。Sn 具有导电性好、耐酸蚀性强、能与 IrO₂ 和 RuO₂ 形成固溶体的特点, 有助于改善涂层钛阳极的性能^[6-8]。

王科等^[9]对 Ru-Ir-Ti 阳极添加 Sn 进行改性研究, Sn 能够细化涂层颗粒、提高电流效率。戴丽萍等^[10]对 Ru₁₅Ir₁₅Sn_xTi_{70-x}/Ti 进行了研究, Sn 能提高 Ru₁₅Ir₁₅Sn_xTi_{70-x}/Ti 阳极的析氧、析氯电位和电流效率, 并能保持较大的氧氯差电位。Iwakura 等^[11]探讨了 SnO₂ 对 RuO₂ 涂层电极使用寿命的影响, 摩尔比为 3:7 的 Ru/Sn 电极在加速寿命试验条件下的使用寿命为 12 h, 是 Ti/RuO₂ 阳极的 4 倍。Chen 等^[12]探讨了 Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ 电极在酸性硫酸

收稿日期: 2022-02-22; 修回日期: 2022-11-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51774160); 云南省科技计划项目 (2107AA110005)

作者简介: 庄晓东 (1990-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为电池材料及电化学, 15093215687@163.com; 林琳 (1984-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为有色资源高效利用、新材料研发与应用, 通讯联系人, 403234298@qq.com。

盐介质中析氧的稳定性,发现 $\text{RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 涂层具有致密的微观结构,其中含 12.2% RuO_2 的 $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 阳极的使用寿命是 Ti/RuO_2 阳极的 15 倍。

笔者通过 XRD、SEM 揭示 Sn 对 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ 阳极涂层结构和形貌的影响;通过循环伏安 (EIS)、极化曲线 (LSV)、电化学阻抗谱 (EIS) 对其进行测试,探讨了涂层钛阳极在硫酸溶液中的析氧反应机理。

1 试验部分

1.1 电极制备

采用尺寸为 $30\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的 TA2 钛板为基底。钛板经 600# 砂纸粗略打磨并于 5% 的碱性溶液中 60°C 碱洗 1 h, 10% 的草酸溶液中微沸状态刻蚀 2.5 h, 最后超声处理 10 min, 用去离子水冲洗干净并干燥处理后备用。采用热分解法进行涂层制备, 原料主要为 H_2IrCl_6 、 RuCl_3 、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、正丁醇和无水乙醇。涂液按 $n(\text{Ir}):n(\text{Ru})=3:7$ 、有效物质密度为 1.5 mg/cm^2 、 SnO_2 质量约占涂层总质量的 0~9%, 并将配制好的溶液与体积比为 1:1 的正丁醇和无水乙醇进行混合, 超声处理 10 min 完成涂液配制。最后将配制好的涂液用细毛刷均匀涂刷在钛板表面, 红外照射 30 min 至涂液完全干燥, 再将其转移至马弗炉中 450°C 下焙烧处理 10 min, 自然冷却后再次涂刷涂液、红外照射、焙烧, 以上工序反复多次直至涂液用完, 最后一次焙烧处理时间为 1 h, 自然冷却后完成电极制备。阳极涂层元素成分如表 1 所示。

表 1 涂层元素成分

样品编号	涂层成分	摩尔比
1	Ir:Ru	3:7
2	Ir:Ru:Sn	29.7:69.3:1
3	Ir:Ru:Sn	29.4:68.6:2
4	Ir:Ru:Sn	29.1:67.9:3
5	Ir:Ru:Sn	28.8:67.2:4
6	Ir:Ru:Sn	28.5:66.5:5
7	Ir:Ru:Sn	28.2:65.8:6
8	Ir:Ru:Sn	27.9:65.1:7
9	Ir:Ru:Sn	27.6:64.4:8
10	Ir:Ru:Sn	27.3:63.7:9

1.2 涂层结构表征

利用帕纳科 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪 (荷

兰帕纳科公司生产) 对电极涂层进行 XRD 衍射分析。测试条件为: Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\sim 90^\circ$, 使用 Jade6.5 软件进行计算分析。利用 TM-3000 扫描电镜 (SEM, 日本日立公司生产) 对 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 阳极表面形貌进行观察分析。

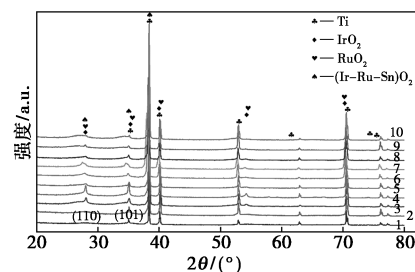
1.3 电化学分析

利用万通 Autolab-302N 电化学工作站 (瑞士万通中国有限公司生产) 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 阳极进行电化学测试。采用标准三电极体系, 工作电极 (WE) 为 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 阳极, 测试面积为 1.0 cm^2 ; 参比电极 (RE) 为饱和硫酸亚汞电极 (MSE); 对电极为 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的铂片, 测试温度为 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。利用控制电位循环伏安法 (CV) 对钛阳极在硫酸溶液中的电化学行为进行测试, 电压范围为 $-0.8\sim 0.8\text{ V}$, 扫描速率为 5 mV/s 。利用线性扫描伏安法 (LSV) 对钛阳极进行极化测试, 扫描速率为 5 mV/s 。利用恒电位交流阻抗法对钛阳极进行阻抗测试 (EIS), 测试的频率范围为 $1\times 10^{-5}\sim 0.1\text{ Hz}$, 动电位为 10 mV , 采样点位为 10, 测试结果采用 NOVA 软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同 SnO_2 摩尔分数的 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 阳极的 XRD 图谱如图 1 所示, 图谱中有 Ti (PDF#65-3362)、 IrO_2 (PDF#86-0330)、 RuO_2 (PDF#70-2662) 和 SnO_2 (PDF#72-1147) 相关特征峰。



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4; 5—样品 5;
6—样品 6; 7—样品 7; 8—样品 8; 9—样品 9; 10—样品 10

图 1 阳极涂层的 XRD 图谱

从图 1 中可以看出, 钛基体相关特征峰主要出现在 34.964° 、 38.187° 、 40.010° 、 52.801° 和 70.403° , 金红石型结构的 IrO_2 、 RuO_2 和 SnO_2 的相关特征峰主要出现在 27.841° 、 34.964° 和 52.801° 附近。通过与

相应标准图谱对比发现, IrO₂、RuO₂ 和 SnO₂ 在 (110)、(101) 晶面均有明显的偏移现象, 说明涂层中有含 Ir、Ru、Sn 的固溶体。由于 Ru⁴⁺、Ir⁴⁺ 和 Sn⁴⁺ 的离子半径十分接近, 且都是金红石型氧化物, 根据休谟-罗瑟利理论, 3 种元素可以形成固溶体。随着 Sn 摩尔分数的增大, 相关特征峰强度先增大后减弱, 宽度逐渐变宽。说明添加 Sn 可降低晶粒的结晶度, 影响氧化物涂层的晶粒尺寸。由于 X 射线能够穿透涂层导致 XRD 图谱中存在 Ti 的特征峰, 未出现 TiO₂ 相关特征峰, 说明钛基板未被氧化。

2.2 SEM 分析

不同阳极涂层的 SEM 图如图 2 所示。

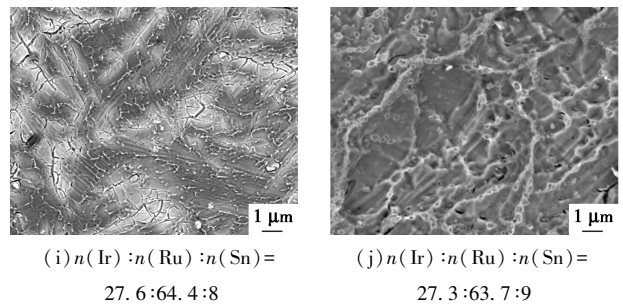
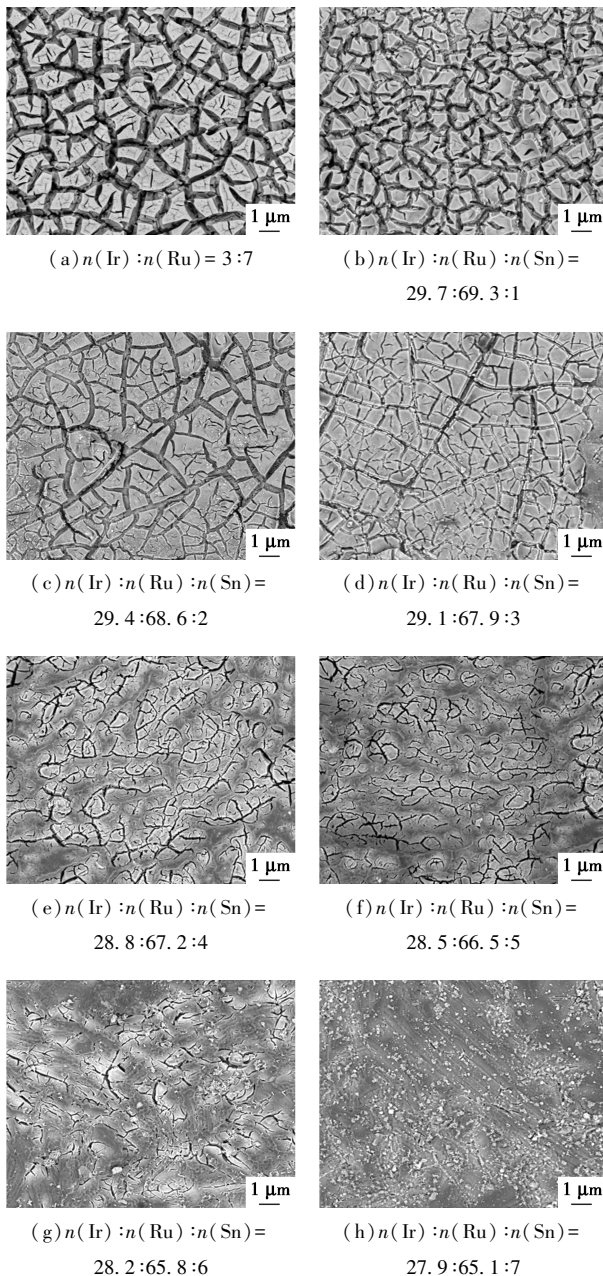
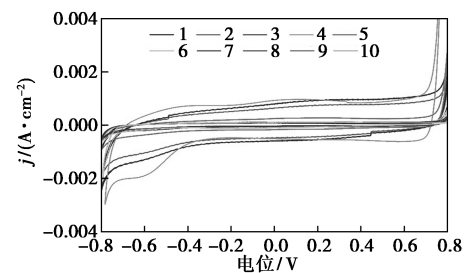


图 2 阳极涂层的 SEM 图

从图 2 中可以看出, 涂层表面有致密且不均匀的龟裂纹, 这是由于涂层与钛基体在进行热处理时膨胀和收缩不一致而形成。龟裂纹的存在一定程度上增大涂层表面积, 增加涂层的催化活性点位, 有利于提高涂层阳极的催化活性, 但对涂层的稳定性有一定影响。电极在发生析氧反应时表面涂层易受析氧气泡冲击的影响, 同时电解液易顺着裂纹进入涂层深处至钛基体而影响涂层寿命。从样品 3 开始, 随着 Sn 摩尔分数的增加, 涂层表面龟裂纹明显减少; 从样品 7 开始, 随着 Sn 摩尔分数的增加, 涂层表面开始有晶体物质出现, 这是由于 (Ir Ru Sn)O₂ 固溶体结晶析出或 SnO₂ 晶体析出, 对涂层催化活性电化学性能有一定影响。

2.3 电化学活性表面积

Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线如图 3 所示。



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4; 5—样品 5;
6—样品 6; 7—样品 7; 8—样品 8; 9—样品 9; 10—样品 10

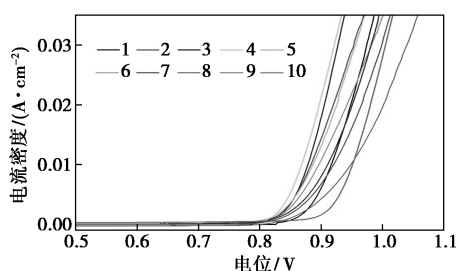
图 3 阳极涂层的 CV 图谱

从图 3 中可以看出, 电流响应是由于活性氧化物表面发生氧化还原反应造成电荷转移而产生的^[13]。在 -0.8 ~ 0.8 V 电位下观察到的宽峰与 Ir(IV)/Ir(V)、Ru(II)/Ru(III)、Ru(III)/Ru(IV)、Ru(IV)/Ru(V) 的转变有关^[14]。在 0 ~ 0.8 V 电位区间内, 电极无析氧反应和其他副反应发生, 此时电流为电极双电层的充电电流, 循环伏安曲线所围的面积大小可反映电极表面活性点数

目^[15-16]。通过对比可明显看出, Ir-Ru-Sn(3%) 涂层阳极对应的循环伏安曲线所围的面积最大。

2.4 阳极极化曲线

极化曲线可以表示出电极的电催化活性, 相同电位下电流密度越大表示电极电催化活性越高^[17]。涂层钛阳极的极化曲线如图 4 所示。



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4; 5—样品 5;
6—样品 6; 7—样品 7; 8—样品 8; 9—样品 9; 10—样品 10

图 4 阳极涂层的 LSV 图

由图 4 中可以看出, 电流密度为 0.03 A/cm 时, 1~10 钛阳极的 OER 电位分别为 0.817、0.808、0.805、0.802、0.808、0.814、0.815、0.817、0.819 V 和 0.820 V, 钛阳极的 OER 电位变化不大也无明显规律性, 整体来看, 添加 Sn 可以降低钛阳极的析氧电位, 但过多的 Sn 会导致钛阳极的析氧电位升高。电极的电催化性能主要是由电极涂层的催化活性和活性表面积决定的, 涂层活性组分中非晶态部分的电催化活性一般优于晶态部分^[17-19]。理论上, IrO₂、RuO₂ 和 (Ir-Ru-Sn)O₂ 固溶体的电催化活性优于 SnO₂, (Ir-Ru-Sn)O₂ 固溶体具有很高的稳定性, 有助于涂层的耐腐蚀性。

根据 Tafel 公式 $\eta = a + b \log i$ 计算阳极相关参数来判断阳极性能, 式中, a 是 Tafel 曲线的截距, 反映电极电子转移的难易程度; b 是斜率。利用 Nova 软件对 η 与 $\log i$ 的关系曲线进行线性拟合, 得到 a 、 b 参数, 并计算交换电流密度 J_0 。

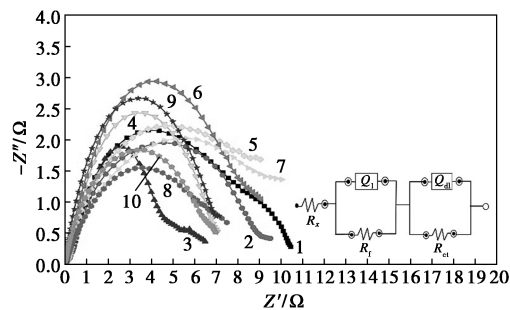
各阳极涂层的参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出, Tafel 斜率值 a 和电流密度 J_0 随 Sn 摩尔分数的增大先增大后减小, 表明阳极的电催化活性随 Sn 摩尔分数的增大先增大后减小, 这与阳极极化实验的结果一致。一般来说, 电极反应的极化和可逆性可用交换电流密度来评价, 较高的 J_0 表示电极不易极化^[20-21]。Sn 摩尔分数为 3% 时达到最大值, 说明此时电极不易极化且容易发生析氧反应, 当 Sn 摩尔分数 $\geq 4\%$ 时, Sn 对 Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ 阳极极化性能有减弱作用。

表 2 阳极涂层的动力学参数

样品	a/mV	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	85.12	15.63	1.4707×10^{-6}
2	96.69	13.12	1.5023×10^{-6}
3	109.45	40.58	2.3460×10^{-6}
4	115.45	32.16	2.2324×10^{-5}
5	110.72	23.03	1.7574×10^{-5}
6	92.86	20.06	2.3084×10^{-6}
7	88.92	24.88	2.1320×10^{-6}
8	76.81	24.56	1.8986×10^{-6}
9	67.05	20.70	1.2207×10^{-6}
10	68.26	14.41	1.0121×10^{-6}

2.5 EIS 分析

钛阳极的 Nquist 图及等效电路图如图 5 所示, 钛阳极在酸性溶液中发生析氧反应的等效电路可用 $R_s(R_f Q_1)(R_{ct} Q_{dl})$ 进行拟合, 其中, R_s 表示电解液电阻, R_f 表示金属氧化物涂层的膜电阻, R_{ct} 表示电极析氧反应时的电荷转移电阻, Q_1 表示氧化物涂层表面膜电阻, Q_{dl} 表示双电层电容, $(R_f Q_1)$ 表示阳极涂层自身阻抗, $(R_{ct} Q_{dl})$ 表示阳极涂层与界面间的阻抗^[22-23]。钛阳极在硫酸溶液中的析氧反应主要发生在氧化物涂层表面的活性中心处, 首先活性物质 S 与溶液中 H₂O 接触并发生反应, 释放电子并生成中间产物 S-OH_{ads}, 即 $S + H_2O \rightarrow S-OH_{ads} + H^+ + e^-$; 随着电位升高, 中间产物继续释放电子生成另一种新的中间产物 S-O_{ads}, 即 $S-OH_{ads} \rightarrow S-O_{ads} + H^+ + e^-$; 最后, 中间产物 S-O_{ads} 被还原为活性物质 S, 同时释放 O₂, 即 $2S-O_{ads} \rightarrow 2S + O_2$ ^[19]。



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4; 5—样品 5;
6—样品 6; 7—样品 7; 8—样品 8; 9—样品 9; 10—样品 10

图 5 钛阳极的 Nquist 图及等效电路图

从图 5 中可以看出, 该等效电路为 2 个时间常数的拟合, 这与涂层表面裂纹和多孔性有关。钛阳极的 EIS 参数如表 3 所示, 从表 3 中可以看出, 添加

Sn 可明显降低金属氧化物涂层的膜电阻 R_f , 但对电荷转移电阻 R_{ct} 影响不大。说明添加 Sn 主要是通过降低涂层析氧反应电位、提高阳极涂层电导率的方式来改善涂层阳极的电催化活性。

表 3 EIS 参数表

样品	R_s/Ω	R_f/Ω	Q_1		R_{ct}/Ω	Q_{dl}	
			Y_0	N		Y_0	N
1	2.10	10.62	1.78×10^{-6}	0.66	2.25	2.42×10^{-3}	0.51
2	2.10	10.30	2.37×10^{-6}	0.64	2.14	1.96×10^{-3}	0.52
3	2.10	10.15	4.16×10^{-6}	0.72	2.12	1.84×10^{-3}	0.46
4	2.10	9.06	7.01×10^{-6}	0.71	2.10	1.52×10^{-3}	0.46
5	2.10	9.05	9.68×10^{-6}	0.68	2.09	1.24×10^{-3}	0.46
6	2.10	8.70	1.29×10^{-5}	0.63	2.06	1.06×10^{-3}	0.46
7	2.10	7.49	3.88×10^{-5}	0.61	2.04	0.93×10^{-3}	0.46
8	2.10	7.13	6.78×10^{-5}	0.58	2.03	0.85×10^{-3}	0.46
9	2.10	7.05	8.78×10^{-5}	0.59	2.05	0.34×10^{-3}	0.46
10	2.10	6.95	1.52×10^{-4}	0.56	2.02	8.10×10^{-2}	0.08

3 结论

Sn 能够细化涂层晶粒, 提高涂层的结晶度, 减少裂纹, 使涂层表面趋于平坦, 提高催化活性和稳定性。Sn 摩尔分数为 3% 时, 综合性能最好, 析氧电位为 0.802 V (Vs. MSE), 伏安电荷 $q=286.01$ mC/cm。当 Sn 摩尔分数 $\leq 3\%$ 时, 随着 Sn 摩尔分数的升高, 涂层表面裂纹减少、裂缝变窄, 涂层中 (Ir Ru Sn) O₂ 固溶体含量增多, 阳极涂层的催化活性更好; 当 Sn 摩尔分数 $> 3\%$ 时, 涂层表面较平整, 涂层活性面积降低, 电极析氧电位和伏安电量开始逐渐下降。

参考文献

[1] 张伶, 陈红梅, 魏子栋. 过渡金属氧化物催化析氧反应研究进展 [J]. 化工学报, 2020, 71(9): 3876-3904.

[2] 周键, 关文学, 王三反, 等. Ti/IrO₂+MnO₂ 电极在酸性溶液中的电催化活性表面积 [J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3782-3787.

[3] Li X, Yan J, Zhu K. Effects of IrO₂ interlayer on the electrochemical performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878: 114471-114480.

[4] Zhu X, Hu W, Feng C, et al. Electrochemical oxidation of aniline using Ti/RuO₂-SnO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ as anode [J]. Chemosphere, 2021, 269: 128734-128744.

[5] Youngmin L, Jin S, Kevin J M, et al. Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions, [J]. Phys Chem Lett, 2012, 3: 399-404.

[6] Zhou X L, Ye Z G, Hua X Z, et al. Electrocatalytic activity and stability of Ti/IrO₂+MnO₂ anode in 0.5 M NaCl solution [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(7): 1213-1219.

[7] 陈永毅, 王欣, 邵艳群, 等. Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层钛阳极的组织形貌 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 689-694.

[8] Liu Baowang, Chen Chengyan, Yongqiang, et al. Surface determination and electrochemical behavior of IrO₂-RuO₂-SiO₂ ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application [J]. Electrochimica Acta, 2018, 264: 350-357.

[9] 王科, 韩严, 王均涛, 等. 添加 Sn 组元对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层的改性研究 [J]. 电化学, 2006, 12(2): 159-164.

[10] 戴丽平, 彭乔. 溶胶-凝胶法制备 Ru₁₅Ir₁₅Sn_xTi_{70-x}/Ti 氧化物涂层阳极及其性能研究 [J]. 材料开发与应用, 2008, 23(4): 1003-1545.

[11] Iwakura C, Sakamoto K. Effect of active layer composition on the service life of (SnO₂ and RuO₂)-coated Ti electrodes in sulfuric acid solution, [J]. Electrochem Soc, 1985, 132: 2420-2423.

[12] Chen X M, Chen, G H. Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution, [J]. Electrochim Acta, 2005, 50: 4155-4159.

[13] Xu W, Haarberg G M, Seland F, et al. The durability of the thermally decomposed IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode in a sulfate solution [J]. Corrosion Science, 2019, 150: 76-90.

[14] Roginskaya Y E, Varlamova T V, Goldstein M D, et al. Formation, structure and electrochemical properties of IrO₂-RuO₂ oxide electrodes, [J]. Mater Chem Phys, 1991, 30: 101-113.

[15] Mazhari H A, Jafarzadeh K, Mirali S M. An investigation of the effect of RuO₂ on the deactivation and corrosion mechanism of a Ti/IrO₂+Ta₂O₅ coating in an OER application, [J]. Electroanal Chem, 2010, 648: 119-127.

[16] Burke L D, Murphy O J. Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of RuO₂ electrodes [J]. Electroanal Chem, 1979, 96: 19-27.

[17] Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. Inner and outer active surface of RuO₂ electrodes [J]. Electrochim Acta, 1990, 35: 263-267.

[18] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides [J]. Electrochim Acta, 1991, 36: 225-241.

[19] Liu B, Wang C, Chen Y, et al. Electrochemical behavior and corrosion mechanism of Ti/IrO₂-RuO₂ anodes in sulphuric acid solution [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 837: 175-183.

[20] Xu W, Haarberg G M, Sunde S, et al. Calcination temperature dependent catalytic activity and stability of IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution reaction in aqueous sulfate electrolytes, [J]. Electrochem Soc, 2017, 164: F895-F900.

[21] Liu B, Ma B, Chen Y, et al. Corrosion mechanism of Ti/IrO₂-RuO₂-SiO₂ anode for oxygen evolution in sulfuric acid solution [J]. Corrosion Science, 2020, 170: 108662-108665.

[22] 梁成浩, 贾理男, 黄乃宝. 溶胶-凝胶法制备 Ru-Ir-Sn-Ti 阳极涂层及其电化学性能研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(3): 26-29.

[23] 唐益, 许立坤, 王均涛, 等. Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂ 纳米氧化物阳极的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, (4): 687-691. ■